



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 23 396 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
A 01 N 43/16
A 01 N 43/78
A 01 N 43/40
A 01 N 43/50
// (A 01 N 43/16, 43:78,
43:40, 43:50)

②① Aktenzeichen: 198 23 396.5
②② Anmeldetag: 26. 5. 98
④③ Offenlegungstag: 2. 12. 99

DE 198 23 396 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Andersch, Wolfram, Dr., 51469 Bergisch Gladbach,
DE; Schnorbach, Hans-Jürgen, Dipl.-Biol. Dr., 40789
Monheim, DE; Wollweber, Detlef, Dr., 42113
Wuppertal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Synergistische insektizide Mischungen
⑤⑦ Die Erfindung betrifft insektizide Mischungen aus Spi-
nosynen und Agonisten bzw. Antagonisten von nicotiner-
gen Acetylcholinrezeptoren zum Schutz von Pflanzen vor
Schädlingsbefall.

DE 198 23 396 A 1

Beschreibung

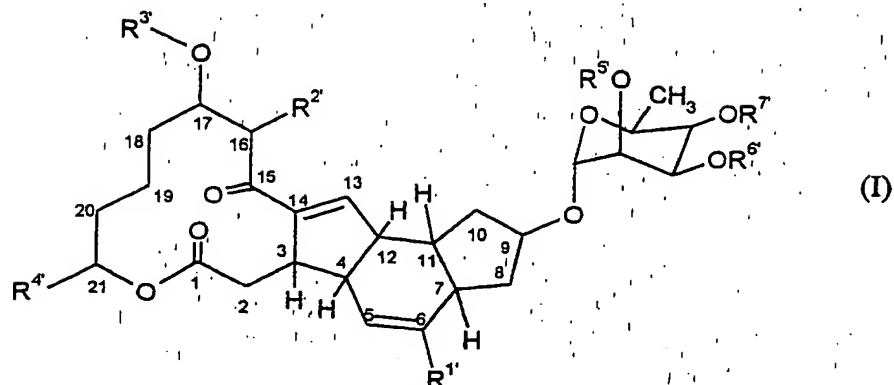
Die Erfindung betrifft synergistische insektizide Mischungen aus einem oder mehreren Spinosynen und Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren und ihre Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

Es ist bereits bekannt geworden, daß man Spinosyne zur Bekämpfung von Insekten verwenden kann (WO 97/00265, WO 93/09126, WO 94/20518, US-5 362 634, US-5 202 242, US-5 670 364, US-S.227 295, siehe auch DowElanco trade magazin Down to Earth, Vol. 52, No. 1, 1997).

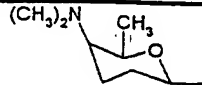
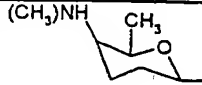
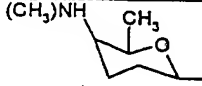
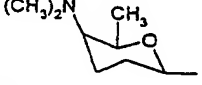
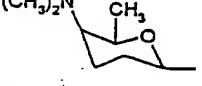
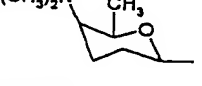

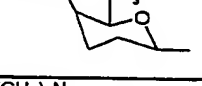
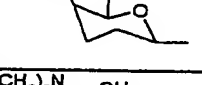
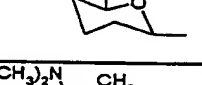
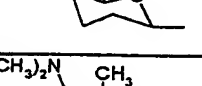
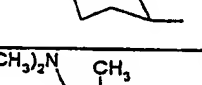
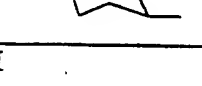
Spinosyne allein zeigen jedoch nicht immer befriedigende insektizide Wirkung.

Desweiteren ist auch bekannt geworden, daß man Agonisten und Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren zur Bekämpfung von Insekten verwenden kann. Es wurde nun gefunden, daß Mischungen aus Spinosynen und mindestens einem Agonisten bzw. Antagonisten von Acetylcholinrezeptoren der Formel (III) synergistisch wirksam sind und sich zur Bekämpfung tierischer Schädlinge eignen. Auf grund dieses Synergismus können deutlich geringere Wirkstoffmengen verwendet werden, d. h. die Wirkung der Mischung ist größer als die Wirkung der Einzelkomponenten.

Bei den Spinosynen handelt es sich um bekannte Verbindungen. Das in US 5 362 634 beschriebene Fermentationsprodukt (A 83543) besteht aus verschiedenen Verbindungen, die als Spinosyn A, B, C, usw. bezeichnet werden (vgl. WO 97/00265, WO 93/09126 und WO 94/20518). Die Spinosyne können durch die folgenden Formeln (I) bzw. (II) wiedergegeben werden.

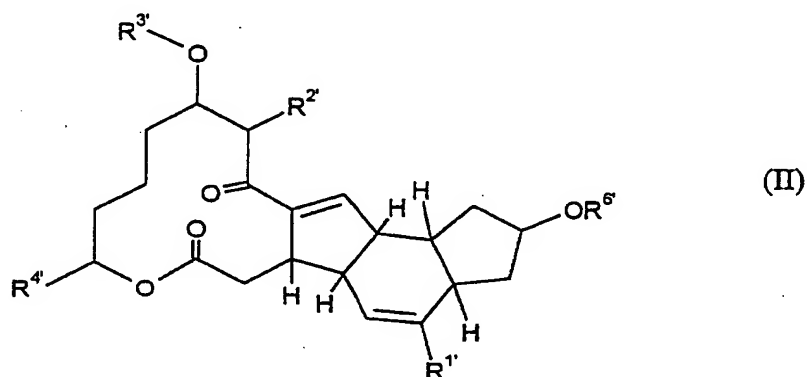


Verbindung	R ^{1'}	R ^{2'}	R ^{3'}	R ^{4'}	R ^{5'}	R ^{6'}	R ^{7'}
Spinosyn A	H	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Spinosyn B	H	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Spinosyn C	H	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Spinosyn D	CH ₃	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Spinosyn E	H	CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Spinosyn F	H	H		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Spinosyn G	H	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Spinosyn H	H	CH ₃		C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃
Spinosyn J	H	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
Spinosyn K	H	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H

Verbindung	R ^{1'}	R ^{2'}	R ^{3'}	R ^{4'}	R ^{5'}	R ^{6'}	R ^{7'}
5 Spinosyn L	CH ₃	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
10 Spinosyn M	H	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
15 Spinosyn N	CH ₃	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
20 Spinosyn O	CH ₃	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
25 Spinosyn P	H	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	H	H
30 Spinosyn Q	CH ₃	CH ₃		C ₂ H ₅	H	CH ₃	OH ₃
35 Spinosyn R	H	CH ₃		C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃
40 Spinosyn S	H	CH ₃		CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
45 Spinosyn T	H	CH ₃		C ₂ H ₅	H	H	CH ₃
50 Spinosyn U	H	CH ₃		C ₂ H ₅	H	CH ₃	H
55 Spinosyn V	CH ₃	CH ₃		C ₂ H ₅	H	CH ₃	H
60 Spinosyn W	CH ₃	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	H	H
65 Spinosyn Y	H	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
Spinosyn A	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃
17-Psa							
Spinosyn D	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃
17-Psa							

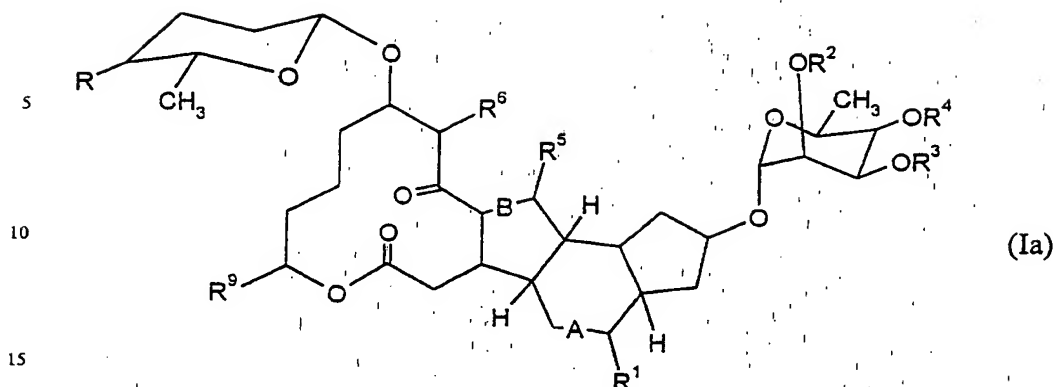
Verbindung	R ^{1'}	R ^{2'}	R ^{3'}	R ^{4'}	R ^{5'}	R ^{6'}	R ^{7'}
Spinosyn E 17-Psa	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Spinosyn F 17-Psa	H	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Spinosyn H 17-Psa	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃
Spinosyn J 17-Psa	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
Spinosyn L 17-Psa	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃

und

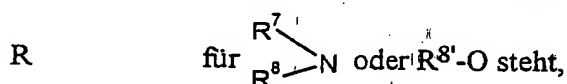


Verbindung	R ^{1'}	R ^{2'}	R ^{3'}	R ^{4'}	R ^{5'}
Spinosyn A 9-Psa	H	CH ₃		C ₂ H ₅	H
Spinosyn D 9-Psa	CH ₃	CH ₃		C ₂ H ₅	H
Spinosyn A Aglycone	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H
Spinosyn D Aglycone	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H

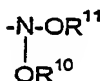
Es sind auch semisynthetische Spinosyne der Formel (Ia)



bekannt geworden (WO 97/00 265), worin
A und B jeweils für eine Einfachbindung, eine Doppelbindung oder eine Epoxideinheit stehen,



R^1 für Wasserstoff oder Methyl steht,
 R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl oder geschütztes Hydroxyl stehen,
 R^5 für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylamino oder für Alkylhydroxylamino der Formel



steht, worin

R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl stehen,
 R^6 für Wasserstoff oder Methyl steht,
 R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl oder für geschütztes Amino stehen und
 R^9 für Methyl oder Ethyl steht.

Die in der WO 97/00 265 offenbarten Verbindungen sind ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.
Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten mindestens ein Spinosyn der Formel (I), (Ia) oder (II).

Bevorzugt sind synergistische Mischungen mit mindestens einem Spinosyn der Formel (I) oder (II).
Besonders bevorzugt sind synergistische Mischungen, in denen ein Gemisch aus Spinosyn A und Spinosyn D vorliegt, wobei das Verhältnis von Spinosyn A zu Spinosyn D im allgemeinen zwischen etwa 80 : 20 und etwa 98 : 2 liegt, wobei ein Wert von etwa 85 : 15 bevorzugt ist.

Ganz besonders bevorzugt wird Spinosad (siehe z. B. DowElanco trade magazin Down to Earth, Vol. 52, No. 1, 1997 und die darin zitierte Literatur) verwendet, worin im wesentlichen ein Gemisch von Spinosyn A und Spinosyn D im Verhältnis von etwa 85 : 15 vorliegt.

Insbesondere wird das aus US-5 362 634 bekannte Fermentationsprodukt A 83543 verwendet, das etwa 85 bis 90% Spinosyn A, etwa 10 bis 15% Spinosyn D und kleinere Mengen der Spinosyne B, C, E, F, G, H und J enthält.

Es können auch die dort beschriebenen Säureadditionssalze verwendet werden.

Bei den Agonisten und Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren handelt es sich um bekannte Verbindungen, die bekannt sind aus folgenden Publikationen:

Europäische Offenlegungsschriften Nr. 464 830, 428 941, 425 978, 386 565, 383 091, 375 907, 364 844, 315 826, 259 738, 254 859, 235 725, 212 600, 192 060, 163 855, 154 178, 136 636, 136 686, 303 570, 302 833, 306 696, 189 972, 455 000, 135 956, 471 372, 302 389, 428 941, 376 279, 493 369, 580 553, 649 845, 685 477, 483 055;

Deutsche Offenlegungsschriften Nr. 36 39 877, 37 12 307;

Japanische Offenlegungsschriften Nr. 03 220 176, 02 207 083, 63 307 857, 63 287 764, 03 246 283, 04 9371, 03 279 359, 03 255 072, 05 178 833, 07 173 157, 08 291 171;

US-Patentschriften Nr. 5 034 524, 4 948 798, 4 918 086, 5 039 686, 5 034 404, 5 532 365;

PCT-Anmeldungen Nr. WO 91/17 659, 91/4965;

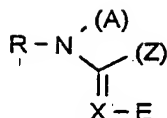
Französische Anmeldung Nr. 2 611 114;

Brasilianische Anmeldung Nr. 88 03 621.

Auf die in diesen Publikationen beschriebenen generischen Formeln und Definitionen sowie auf die darin beschriebenen einzelnen Verbindungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Diese Verbindungen werden zum Teil unter dem Begriff Nitromethylene, Nitroimine und damit verwandte Verbindungen zusammengefaßt.

Diese Verbindungen lassen sich bevorzugt unter der Formel (III) zusammenfassen



in welcher

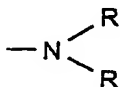
R für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Reste Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyclyl, Heteroaryl oder Heteroarylalkyl steht;

A für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Wasserstoff, Acyl, Alkyl, Aryl steht oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest Z verknüpft ist;

E für einen elektronenziehenden Rest steht;

X für die Reste -CH= oder =N- steht, wobei der Rest -CH= anstelle eines H-Atoms mit dem Rest Z verknüpft sein kann;

Z für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Alkyl, -O-R, -S-R,



steht,

wobei die Reste R gleich oder verschieden sind und die oben angegebene Bedeutung haben, oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest A oder dem Rest X verknüpft ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III), in welcher die Reste folgende Bedeutung haben:

R steht für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyclylalkyl, Heteroaryl, Heteroarylalkyl.

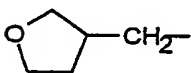
Als Acylreste seien genannt Formyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, (Alkyl-)-(Aryl-)phosphoryl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Alkyl sei genannt C₁-C₁₀-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, im einzelnen Methyl, Ethyl, i-Propyl, sec.- oder t.-Butyl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Aryl sei genannt Phenyl, Naphthyl, insbesondere Phenyl.

Als Aralkyl sei genannt Phenylmethyl, Phenethyl.

Als Heterocycloalkyl sei der Rest



genannt.

Als Heteroaryl sei genannt Heteroaryl mit bis zu 10 Ringatomen und N, O, S, insbesondere N als Heteroatomen. Im einzelnen seien genannt Thienyl, Furyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl, Pyridazinyl.

Als Heteroarylalkyl seien genannt Heteroarylmethyl, Heteroarylethyl mit bis zu 6 Ringatomen und N, O, S, insbesondere N als Heteroatomen, insbesondere gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl wie unter Heteroaryl definiert.

Als Substituenten seien beispielhaft und vorzugsweise aufgeführt:

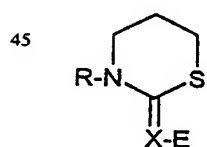
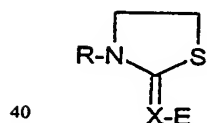
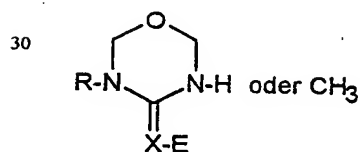
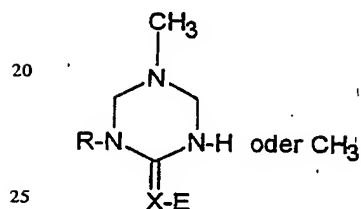
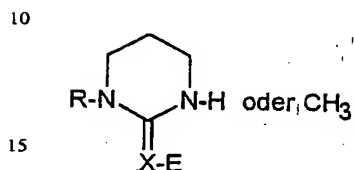
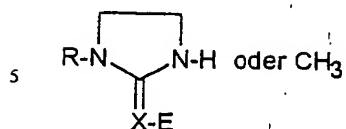
Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl; Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy und n-, i- und t-Butyloxy; Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n- und i-Propylthio und n-, i- und t-Butylthio; Halogenalkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, Cyano; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, wie Methylamino, Methylethylamino, n- und i-Propylamino und Methyl-n-butylamino; Carboxyl; Carbalkoxy mit vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, wie Carbomethoxy und Carboethoxy; Sulfo (-SO₃H); Alkylsulfonyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl und Ethylsulfonyl; Arylsulfonyl mit vorzugsweise 6 oder 10 Arylkohlenstoffatomen, wie Phenylsulfonyl sowie Heteroarylamino und Heteroarylalkylamino wie Chlorpyridylamino und Chlorpyridylmethylamino.

A steht für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, die bevorzugt die bei R angegebenen Bedeutungen haben. A steht ferner für eine bifunktionelle Gruppe. Genannt sei gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 C-Atomen, wobei als Substituenten die weiter oben aufgezählten Substituenten genannt seien (und wobei die Alkylengruppen durch Heteroatome aus der Reihe N, O, S unterbrochen sein können).

A und Z können gemeinsam mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterognippen N-Alkyl, wobei Alkyl der N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (III), in denen A und Z gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebun-

den sind einen Ring bilden, seien die folgenden genannt:



in welchen

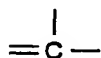
E, R und X die oben und weiter unten genannten Bedeutungen haben.

E steht für einen elektronenziehenden Rest, wobei insbesondere NO_2 , CN, Halogenalkylcarbonyl wie Halogen- Cl-C_4 -alkylcarbonyl, beispielsweise COCF_3 , Alkylsulfonyl (z. B. $\text{SO}_2\text{-CH}_3$), Halogenalkylsulfonyl (z. B. SO_2CF_3) und ganz besonders NO_2 oder CN genannt seien.

X steht für $-\text{CH=}$ oder $-\text{N=}$.

Z steht für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, $-\text{OR}$, $-\text{SR}$, $-\text{NRR}$, wobei R und die Substituenten bevorzugt die oben angegebene Bedeutung haben.

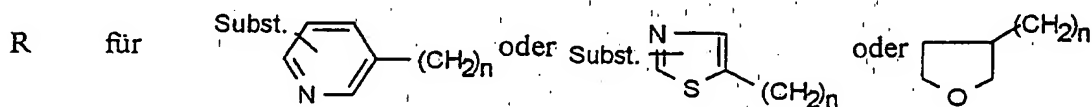
Z kann außer dem obengenannten Ring gemeinsam mit dem Atom, an welches es gebunden ist und dem Rest



65 an der Stelle von X einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei die Alkyl oder N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder. Als Beispiele

für den heterocyclischen Ring seien Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Morpholin und N-Methylpiperazin genannt.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Agonisten und Antagonisten der nicotinergeren Acetylcholinrezeptoren um Verbindungen der Formel (III), worin

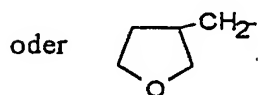
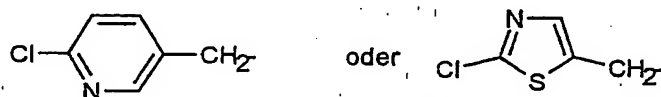


steht, wobei

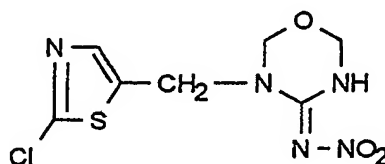
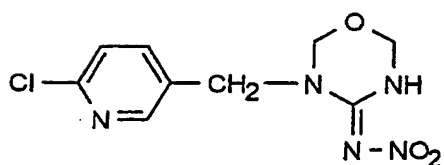
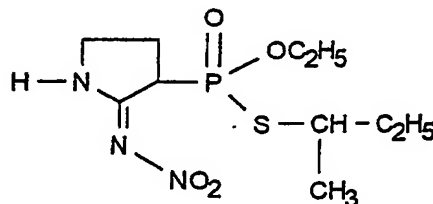
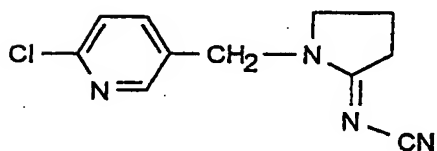
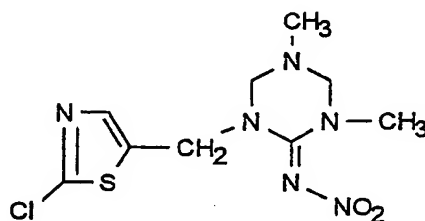
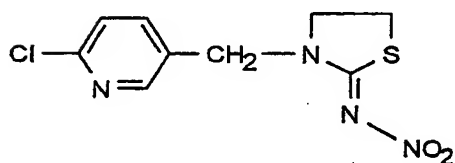
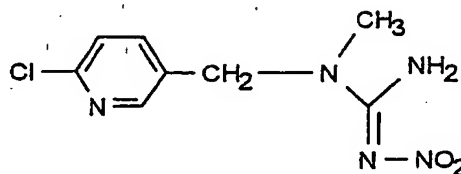
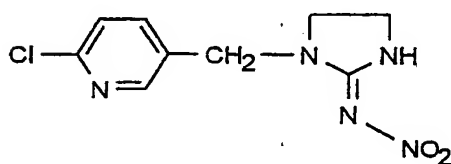
n für 0, 1 oder 2, bevorzugt für 1 steht,

Subst. für einen der oben aufgeführten Substituenten, besonders für Halogen, insbesondere für Chlor steht und A, Z, X und E die oben angegebene Bedeutung haben.

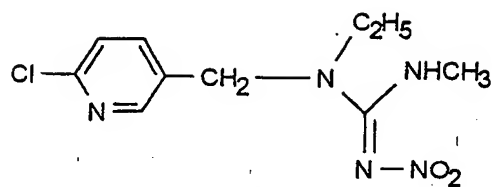
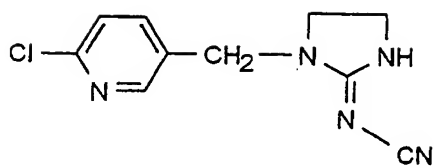
R steht insbesondere für



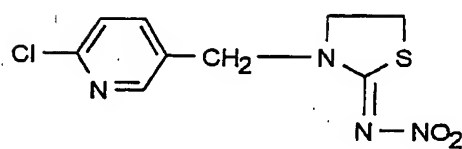
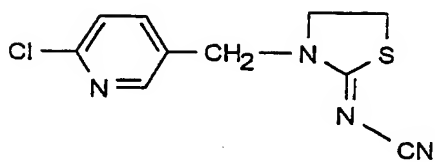
Im einzelnen seien folgende Verbindungen genannt:



5

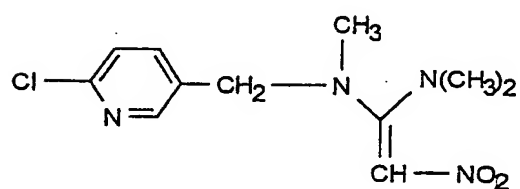
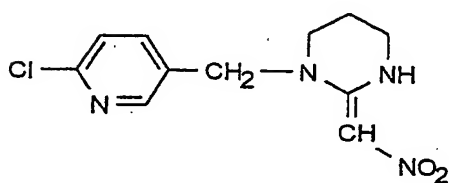


10



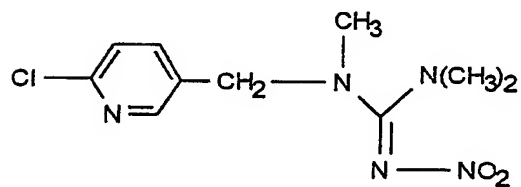
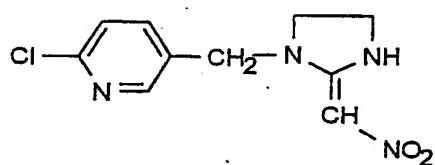
15

20



25

30



35

40

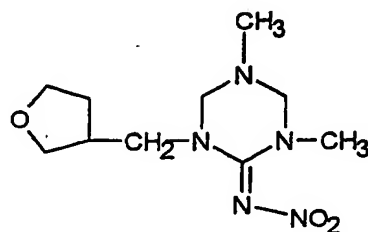
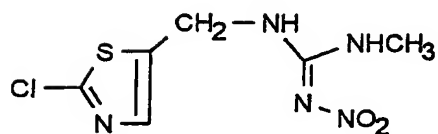
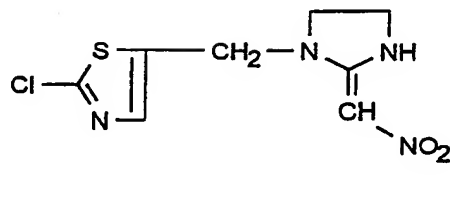
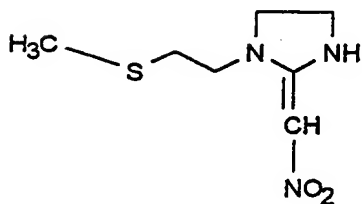
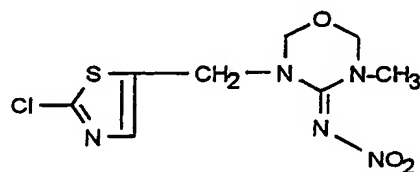
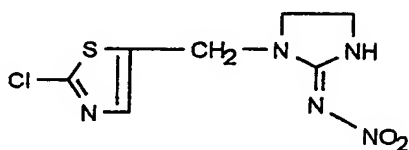
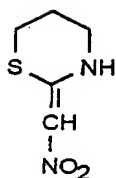
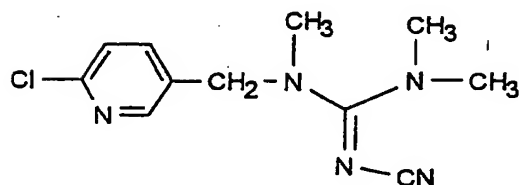
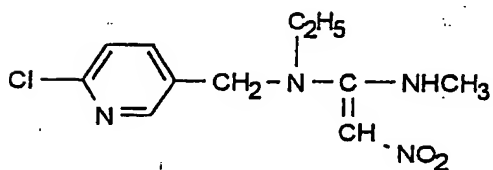
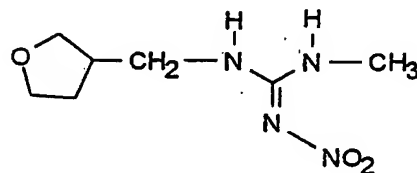
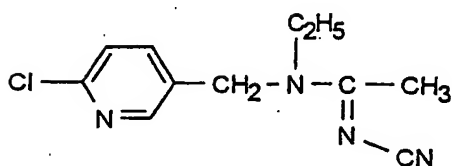
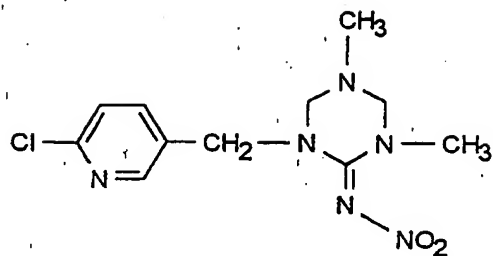
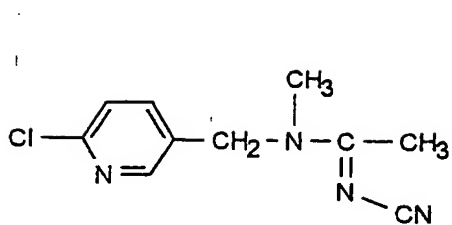
45

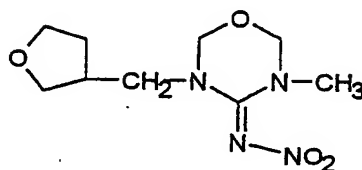
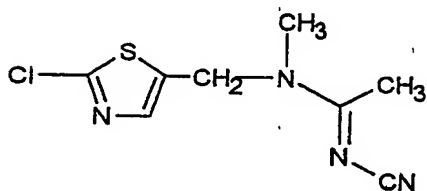
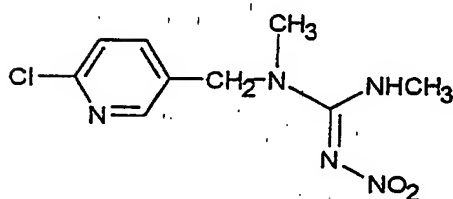
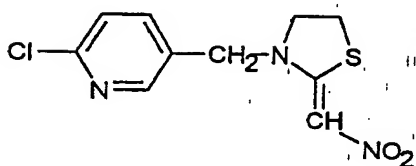
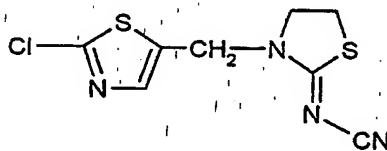
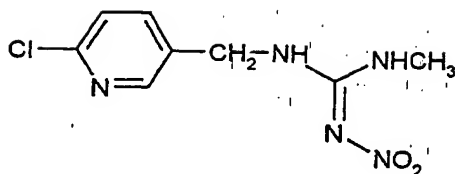
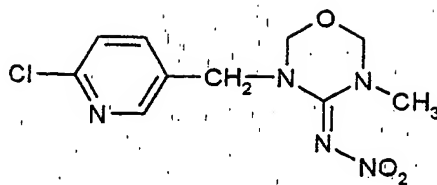
50

55

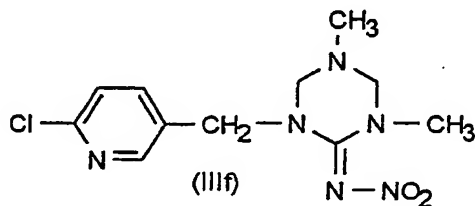
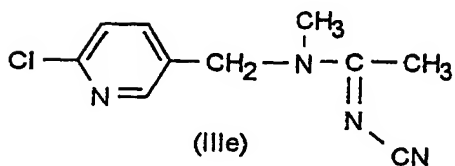
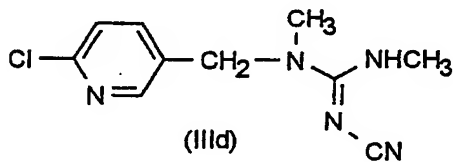
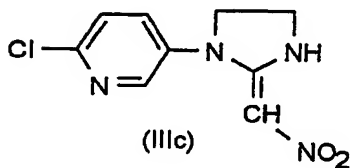
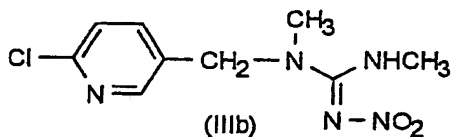
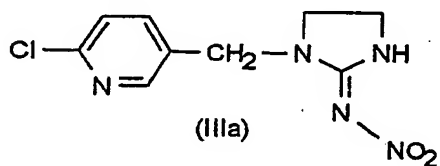
60

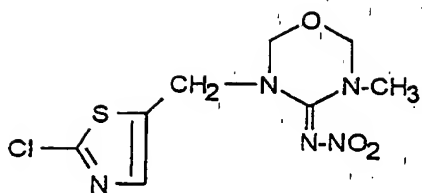
65



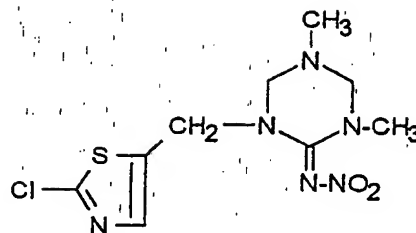


Ganz besonders bevorzugte Agonisten und Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren sind Verbindungen der folgenden Formeln:

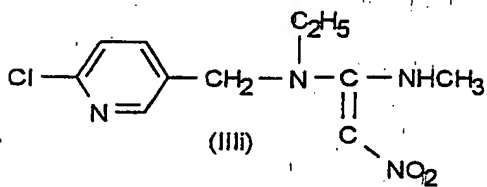




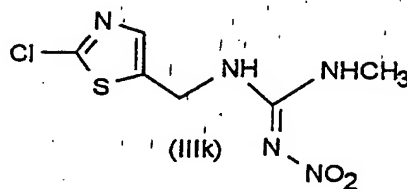
(IIIg)



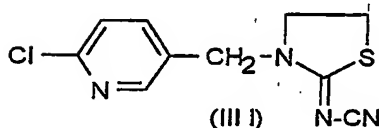
(IIIh)



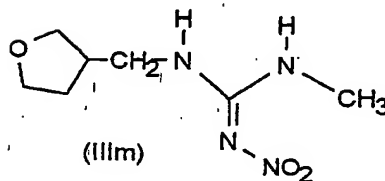
(IIIi)



(IIIk)

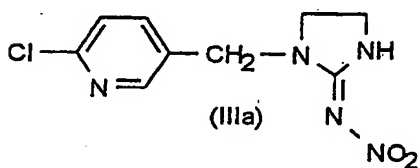


(III l)

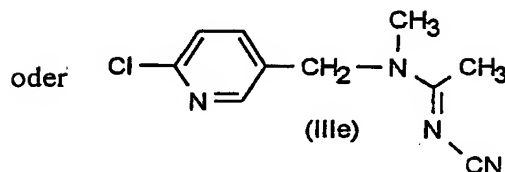


(III m)

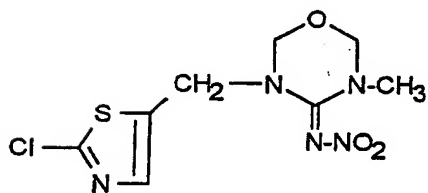
insbesondere eine Verbindung der folgenden Formeln



(IIIa)

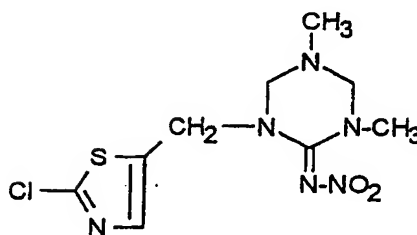


(IIIe)

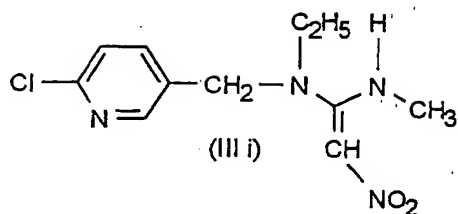


(IIIg)

oder

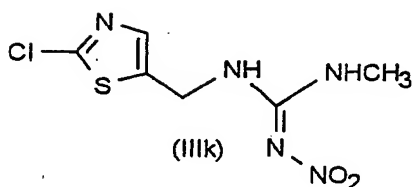


(IIIh)

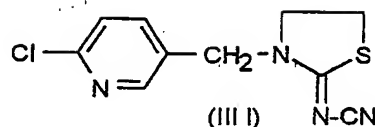


oder

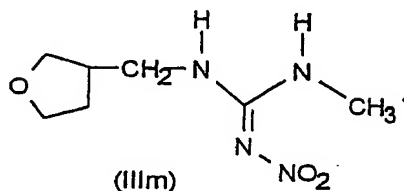
oder



oder



oder



Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (IIIa), (IIIk), (III).

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (IIIe), (IIIg), (IIIh), (IIIr), (IIIc).

Die Wirkstoffmischungen eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorratsschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z. B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z. B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z. B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z. B. *Trichodectes spp.*, *Damalinae spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

Aus der Ordnung der Homoptera z. B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. *Anobium punctatum*, *Rhizophorthera dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spp.*, *Sitophilus spp.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spp.*, *Trogoderma spp.*, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Lyctus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spp.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium*

psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z. B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.. Aus der Ordnung der Arachnida z. B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z. B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp.

Das Verhältnis der eingesetzten Verbindungen der Formeln (I) bzw. (II) und der oder den Verbindungen der Formel (III), sowie die Gesamtmenge der Mischung ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten abhängig. Die optimalen Verhältnisse und Gesamteinsetzungsmengen können bei jeder Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist das Verhältnis der Verbindungen der Formeln (I) bzw. (II) und der oder den Verbindungen der Formel (III) 1 : 100 bis 100 : 1, vorzugsweise 1 : 25 bis 25 : 1 und besonders bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1. Hierbei handelt es sich um Gewichtsteile.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe. Im einzelnen seien die weiter obengenannten Insektizide und Fungizide als Zumischpartner genannt.

Als Insektizide, die gegebenenfalls zugemischt werden können handelt es sich beispielsweise um:

Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, α -1(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxy-pyrazol, Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Ethoate, Ethoprophos, Etrifos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophos, Parathion, Parathion-methyl, Phosalone, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulfprofos, Triazophos, Triazophos und Trichlorphon;

Carbamate wie Aldicarb, Bendiocarb, α -2-(1-Methylpropyl)-phenylmethylcarbamate, Butoxycarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocab, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur und Thiodicarb;

Organosiliciumverbindungen, vorzugsweise Dimethyl(phenyl)silyl-methyl-3-phenoxybenzylether wie Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether oder (Dimethylphenyl)-silyl-methyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether wie z. B. Dimethyl-(9-ethoxyphenyl)-silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether oder [(Phenyl)-3-(3-phenoxyphenyl)-propyl](dimethyl)-silane wie z. B. (4-Ethoxyphenyl)-[3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl-propyl)]dimethyl-silan, Silafluoren;

Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Byfenthrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Decamethrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Alpha-cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluor-methylvinyl)cyclopropancarboxylat, Fenprothrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin und Tralomethrin;

Nitroimine und Nitromethylene wie 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)-methyl]-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (Imidacloprid), N-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-N²-cyano-N¹-methylacetamide (NI-25);

Abamectin, AC 303.630, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldoxycarb, Aldrin, Amitraz, Azamethiphos, Bacillus thuringiensis, Phosmet, Phosphamidon, Phosphine, Prallethrin, Propaphos, Propetamphos, Prothoate, Pyraclofos, Pyrethrins, Pyridaben, Pyridafenthion, Pyriproxyfen, Quinalphos, RH-7988, Rotenone, Sodium fluoride, Sodium hexafluoro-silicate, Sulfotep, Sulfuryl fluoride, Tar Oils, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, O-2-tert.-Butylpyrimidin-5-yl-o-isopropyl-phosphorothiate, Thiocyclam, Thiofanox, Thiometon, Tralomethrin, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Verticillium Lacantii, XMC, Xyllylcarb, Benfuracarb, Bensultap, Bifenthrin, Bioallethrin, MERbioallethrin (S)-cyclopentenyl isomer, Bromophos, Bromophos-ethyl, Buprofezin, Cadusafos, Calcium Polysulfide, Carbophenothion, Cartap, Chinomethionat, Chlordane, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chloropicrin, Chlorpyrifos, Cyanophos, Beta-Cyfluthrin, Alpha-cypermethrin, Cyphenothrin, Cyromazine, Dazomet, DDT, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthion, Dialifos, Dicrotophos, Diflubenzuron, Dinoseb, Deoxabenzofos, Diacarb, Disulfoton, DNOC, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Etofenprox, Fenobucarb, Fenoxycarb, Fensulfathion, Spinosynen, Flucycloxuron, Flufenprox, Flufenoxuron, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Furathiocarb, Heptachlor, Hexaflumuron, Hydramethylnon, Hydrogen Cyanide, Hydroprene, IPSP, Isazofos, Isafenphos, Isoprothiolane, Isoxathion, Iodfenphos, Kadethrin, Lindane, Malathion, Mecarbam, Mephosfolan, Mercurous, chloride, Metam, Metarthizium, anisopliae, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methoxychlor, Methyl isothiocyanate, Metholcarb, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Neodiprion sertifer NPV, Nicotine, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Pentachlorophenol, Petroleum oils, Phenothrin, Phenthoate, Phorate.

Dabei können die gegebenenfalls noch zumischbaren weiteren Insektizide auch aus der Klasse der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) stammen.

Als gegebenenfalls noch zumischbaren Fungizide kommen vorzugsweise in Frage:

Triazole wie:

Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Amitrole, Azocyclotin, BAS 480F, Bitertanol, Difenconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Imibenconazole, Isozofos, Myclobutanil, Paclobutrazol, (\pm)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, Tetracozazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.

Imidazole wie:

Imazalil, Pefurazolate, Prochloraz, Triflumizole, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Thiazolcarboxanilide wie 2',6'-Dibromo-2-methyl-4-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazole-5-carboxanilide,

10 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.
Methyl(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-thioamido-
phenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-fluorophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phe-
nyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2,6-difluorophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, me-
thyl(E)-2-[2-[3-(pyrimidin-2-yloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(phenyl-sulfonyloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacry-
15 yloxy)-phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(5-methylpyrimidin-2-
yloxy)-phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(4-nitrophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-phenoxyphenyl]-3-me-
thoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3,5-dimethylbenzoyl)pyrrol-1-yl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-methoxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(2-phenylethen-1-yl)-phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-
(3,5-dichlorophenoxy)pyridin-3-yl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-(3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenoxy)phenyl)-
20 3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-[3-(alpha-hydroxybenzyl)phenoxy]phenyl)-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-(4-
phenoxy)pyridin-2-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-(3-n-propyloxyphenoxy)-phenyl)-3-methoxyacry-
late, methyl(E)-2-(2-(3-isopropyloxyphenoxy)phenyl)-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(2-fluorophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-(3-ethoxyphenoxy)phenyl)-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(4-
tert-butylpyridin-2-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(3-cyanophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-me-
25 thoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-methylpyridin-2-yloxy)methyl]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-methylphenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(5-bromopyridin-2-yloxy)methyl]phenyl]-
3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-(3-iodopyridin-2-yloxy)phenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-
(2-chloropyridin-3-yloxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-[2-(5,6-dimethylpyrazin-2-
yl)methyloximinomethyl]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)-methyl-2-[2-[6-(6-methylpyridin-2-yloxy)pyrimidin-4-
30 yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-[2-(3-methoxyphenyl)methyloximinomethyl]phenyl]-3-methoxy-
acrylate, (E)methyl-2-[2-(6-(2-azidophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-[2-[6-
phenylpyrimidin-4-yl)-methyloximinomethyl]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-[2-[(4-chlorophenyl)-me-
thyloximinomethyl]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)methyl-2-[2-[6-(2-n-propylphenoxy)-1,3,5-triazin-4-yloxy]phe-
nyl]-3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-f 2-[(3-nitrophenyl)methyloximinomethyl]phenyl]-3-methoxyacrylate;

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

Fenfuram, Furcarbonil, Cyclofuramid, Furmecycloz, Seedvax, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirilan, Me-
benil (Mepronil), Benodanil, Flutolanil (Moncut);

Naphthalin-Derivate wie Terbinafine, Naftifine, Butenafine, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

Sulfenamide wie Dichlofluamid, Tolyfluamid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

40 Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Furathiocarb, Fuberidazole, Thiophonatmethyl, Thiabendazole oder deren
Salze;

Morpholinderivate wie Fenpropimorph, Falimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Aldimorph, Fenpropidin und ihre aryl-
sulfonsauren Salze, wie z. B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure;

Dithiocarbamate, Cufraneb, Ferbam, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram Zeneb, Ziram;

45 Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;

Benzamide wie 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide;

Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester, Borax;

Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, Oxazolidine,
Hexa-hydro-S-triazine, N-Methylolchloracetamid, Paraformaldehyd, Nitropyrin, Oxolinsäure, Tecloftalam;

50 Tris-N-(cyclohexyldiazoniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazoniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-
(cyclohexyldiazoniumdioxy)-kupfer;

N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octyl-isot-
hiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone, N-Methylolchloracetamid;

Aldehyde wie Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, β -Bromzimtaldehyd;

55 Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat, usw. quartäre Ammoniumverbindungen
wie Benzyltrimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyltrimethyl-dodecylammoniumchlorid, Didecyltrimethylammoniumchlorid;

Iodderivate wie Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformal, 3-Brom-
2,3-diiod-2-propenylethylcarbammat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-
60 butylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcar-
bammat;

Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxy-
ethanol, Dichlorphen, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol und deren Alkali-
und Erdalkalimetallsalze;

65 Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie Chloracetamid, Bronopol, Bronidox, Tectamer wie 2-Brom-2-nitro-1,3-
propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, β -
Brom- β -nitrostyrol;

Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyri-

methanol, Mepanipirim, Dipyrithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1 H)-pyridin;
 Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;
 Metallsalze wie Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat, insbesondere Mischung mit Fixiermitteln;
 Oxide wie Tributylzinnoxid, Cu_2O , CuO , ZnO ;
 Dialkyldithiocarbamate wie Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid, Kalium-N-methyl-dithiocarbamat;
 Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;
 Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;
 Mucochlorsäure, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon;
 4,5-Dichlorodithiazolinon, 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon, 4,5-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion, N-(2-p-Chlorbenzoyl-ethyl)-hexaminiumchlorid, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methylthiocarbamat, 2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäure-chlorid, Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon, Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyan-vinyl)sulfon;
 Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Wirkstoffe, oder auch Mischungen aus mehreren der oben genannten Fungizide.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Wirkstoffmischungen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -down, -spiralen u. ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage:

Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoffmischung, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent Wirkstoffmischung.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können über den Boden angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können über das Blatt angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können besonders vorteilhaft zur Saatgutbeize eingesetzt werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mischungen bevorzugt über den Boden angewendet werden.

Es ist ferner auch möglich, die erfindungsgemäßen Mischungen über ein Bewässerungssystem auszubringen, beispielsweise über das Gießwasser.

Weiterhin wurde gefunden, daß es auch möglich ist, die aktiven Bestandteile der erfindungsgemäßen Mischungen getrennt auszubringen, beispielsweise das oder die Spinosyne, vorteilhafterweise in Form einer geeigneten Formulierung, auf den Boden auszubringen und die Verbindung oder die Verbindungen der Formel (III), vorteilhafterweise in Form einer geeigneten Formulierung, über das Blatt anzuwenden oder umgekehrt.

Patentansprüche

1. Mittel zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, enthaltend eine synergistisch wirksame Mischung von einem oder mehreren Spinosynen und mindestens einen Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, enthaltend Spinosyne und den Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren im Verhältnis von 1 : 100 bis 100 : 1.
3. Verwendung einer synergistisch wirksamen Mischung von Spinosynen und mindestens einen Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
4. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine synergistisch wirksame Mischung von Spinosynen und mindestens einem Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.
5. Mischungen gemäß Anspruch 1 oder 2, mindestens eine der folgenden Verbindungen enthaltend:

